

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ БРОМВИДІЛЯЮЧИХ ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ CdTe

Чайка М.В.^{1,2}, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

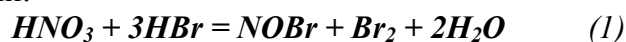
² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

Для хімічної обробки поверхні напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$ найчастіше використовують бромвмісні суміші, зокрема, розчини Br_2 в CH_3OH , етанолі, ДМФА або в HBr . Проте такі травники нестабільні, мають велику швидкість зняття матеріалу, а їх компоненти токсичні. В бромвиділяючих травниках при взаємодії вихідних компонентів – HBr і окисників (HNO_3 , H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$ та ін.), виділяється Br_2 , який розчиняється в надлишку HBr , утворюючи травильні композиції, схожі за своїми властивостями та складом на розчини Br_2 в HBr .

Метою роботи є дослідження особливостей формування бромвиділяючих травильних композицій в залежності від природи окисників, розрахунок вмісту Br_2 в HBr у таких розчинах, встановлення їх впливу на швидкість хіміко-динамічного полірування (ХДП) та якість полірованої поверхні CdTe.

Для бромвиділяючих травників на основі HBr та HNO_3 , H_2O_2 або $K_2Cr_2O_7$ нами теоретично розраховано кількість утвореного Br_2 згідно рівнянь реакцій хімічної взаємодії вихідних реагентів і розчинення його в HBr та проведено порівняння цих результатів з даними експериментів ХДП монокристалів CdTe.

Система HNO_3-HBr . В бромвиділяючих травильних розчинах нітратна кислота діє як сильний окисник, що забезпечує великі швидкості розчинення напівпровідників та високу поліруючу здатність, а HBr є добрим мінеральним розчинником і видаляє з поверхні різноманітні оксиди. Активним компонентом таких травників виступає Br_2 , що утворюється згідно наступних реакцій:



Виходячи з густин кислот та їх концентрацій, нами розраховано вміст Br_2 в HBr у водних розчинах HNO_3-HBr згідно рівнянь реакцій (1, 2) та встановлено, при якому співвідношенні вони прореагують повністю (рис. 1).

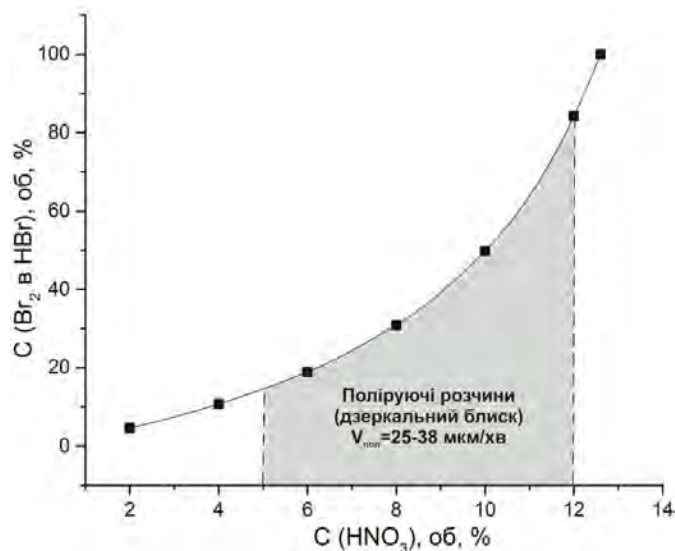


Рис. 1. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах HNO_3-HBr ($T = 298\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$).

Склади вихідних розчинів (мас.%): $HNO_3-70\%$, $HBr-40\%$

Промивка: 1 хв $0,1\text{ M Na}_2S_2O_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Авторами [1] виявлено, що концентрація Br_2 в травильних сумішах зростає зі збільшенням вмісту окисника і досягає максимуму при 12,6 об. % HNO_3 , що відповідає максимальній швидкості ХДП. Подальше збільшення вмісту HNO_3 призводить до зменшення концентрації активного компоненту у травнику і, як наслідок, зменшення $V_{\text{ХДП}}$ та погіршення якості полірованої поверхні. Експериментально встановлено [1], що травники з невеликим вмістом HNO_3 (5-12 об. %) в HBr , які відповідають за розрахунком розчинам складу 14,4–84,2 об. % Br_2 в HBr , володіють середніми $V_{\text{ХДП}} = (25-38 \text{ мкм/хв})$ та є найбільш перспективними для формування поліруючих сумішей, оскільки після ХДП одержується полірована поверхня CdTe з дзеркальним блиском.

Система H_2O_2 – HBr . Для зменшення швидкостей розчинення CdTe та покращення властивостей полірованої поверхні доцільно застосувати H_2O_2 в складі бромвиділяючих травильних композицій замість HNO_3 . Між компонентами травників на основі H_2O_2 проходить хімічна реакція:

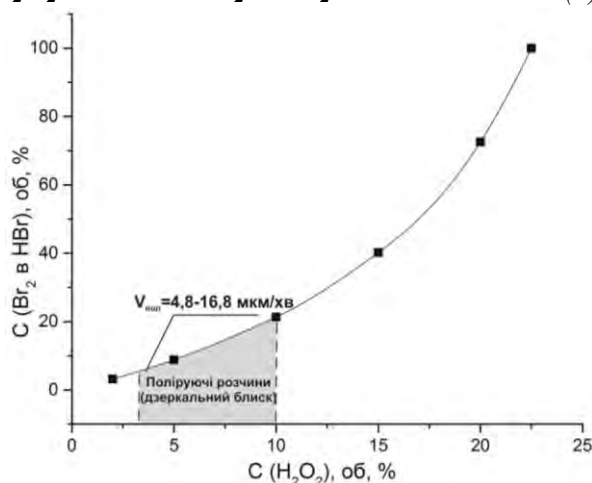
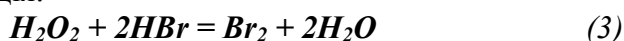


Рис. 2. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у розчинах

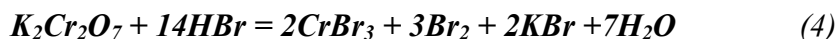
H_2O_2 – HBr ($T = 291 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$).

Склади вихідних розчинів (мас. %): H_2O_2 – 35 %, HBr – 40 %

Промивка: 1 хв. 0,01 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Згідно наведеної реакції нами проведено теоретичний розрахунок вмісту Br_2 в HBr у таких розчинах (рис. 2) та за даними [2] встановлено його вплив на швидкість ХДП і якість полірованої поверхні CdTe . При збільшенні вмісту H_2O_2 від 2 до 10 об. % відбувається зростання швидкості розчинення CdTe , а максимальна $V_{\text{ХДП}}$ спостерігається при вмісті 10 об. % H_2O_2 в HBr [2]. Можливо це пояснюється тим, що при такому співвідношенні вихідних компонентів виділяється найбільша кількість Br_2 , який розчиняється в надлишку HBr . В розчинах із вмістом (15-25) об. % H_2O_2 в HBr на поверхні CdTe з'являється сіро-чорний наліт, а при збільшенні вмісту H_2O_2 до 50 об. % утворюється чорна блискуча поверхня з сірими та чорними плямами. Це, очевидно, пов'язано зі зменшенням вмісту активного компоненту в травнику. Встановлено, що поліруючі травники формуються в сумішах з невеликим вмістом H_2O_2 (2-10 об. %) в HBr , які відповідають за розрахунком розчинам складу 3,2-21,3 об. % Br_2 в HBr , при цьому $V_{\text{ХДП}} = 4,8-16,8 \text{ мкм/хв}$ для CdTe .

Система $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr . Травильні розчини, які містять дихромат-іони та HBr характеризуються невисокими швидкостями розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ при високій якості полірування поверхні. Концентраційна залежність теоретично розрахованого вмісту Br_2 в HBr згідно рівняння реакції між компонентами травника зображена на рис. 3.



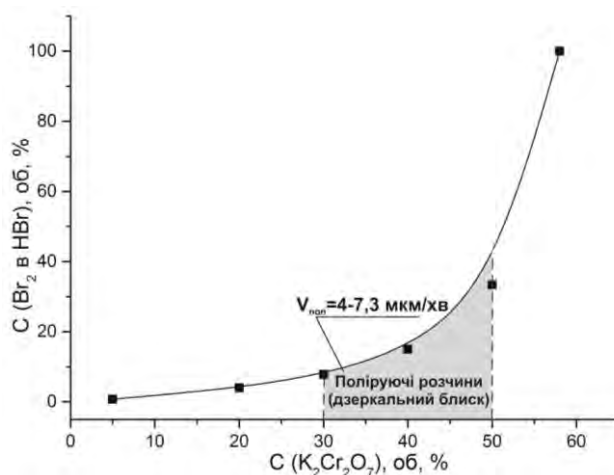


Рис. 3. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ ($T = 295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

Склади вихідних розчинів (мас. %): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 10,9 % водний розчин; HBr – 40%;

Промивка: 30 сек. 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 1 хв. H_2O + 2 хв. H_2O + 1 хв. H_2O

Хімічну взаємодію CdTe з цими травниками нами досліджено в інтервалі (5-60 об. %) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr [3], що обґрунтовано даними наших розрахунків вмісту Br_2 в HBr згідно реакції (4). Виявлено, що в суміші складу (об. %): 59 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 41 HBr вихідні розчини реагують повністю і виділення Br_2 припиняється. Повільні поліруючі травники з невеликими $V_{\text{ХДП}} = (4-7,3 \text{ мкм/хв})$ формуються в інтервалі концентрацій 30-50 об. % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що відповідає за розрахунком розчинам з вмістом 7,8-33 об. % Br_2 в HBr . Поверхня CdTe після ХДП такими травильними композиціями полірована з дзеркальним блиском.

Отже нами встановлено, що природа окисників (HNO_3 , H_2O_2 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) впливає на формування поліруючих бромвиділяючих травників із різними швидкостями ХДП поверхні монокристалів CdTe . Показано, що внаслідок взаємодії між вихідними компонентами згідно реакцій (1-4) виділяється різна кількість Br_2 , який виступає активним компонентом цих травників. Використання окисників із різними властивостями (хімічні властивості, стандартний електродний потенціал, густина, розчинність у воді тощо) робить їх універсальними для приготування поліруючих травильних композицій. Такі травники діють більш м'яко, однорідно і рівномірно, причому можна вибирати поліруючі розчини з необхідним спектром швидкостей ХДП для різних технологічних цілей (табл. 1).

№ п/п	Склади поліруючих розчинів	Розрахований вміст Br_2 в HBr , (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв	Технологічне використання
1	5-12 об. % HNO_3 в HBr	14,4-84,2	25-38	Швидке зняття порушеного шару, швидке зменшення товщини пластини
2	2-10 об. % H_2O_2 в HBr	3,2-21,3	4,8-16,8	контрольоване зменшення товщини пластин, фінішне полірування
3	30-50 об. % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr	7,8-33	4-7,3	контрольоване зменшення товщини пластин, зняття тонких шарів матеріалу, хімічна обробка тонких плівок, фінішне полірування

1. *Окрепка Г.М.* Застосування водних розчинів $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ для хімічного полірування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.І. Гнатів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №4. – С. 854-858.
2. *Гнатів І.І.* Хімічне травлення монокристалів CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ травильними розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, №4. – С. 618-621.
3. *Чайка М.В.* Хімічна взаємодія CdTe , $\text{ZnxCd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ (HCl) // М.В. Чайка, Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик / Вопросы химии и хим. технологии. – 2018. – №1. – С. 51-56.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМЕРНОСТІ СОРБЦІЇ СПОЛУК УРАНУ (VI) ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ АНІОНІТАМИ

Черевична І. Ю.¹, Перлова О. В.¹, Дзязько Ю. С.²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, iren_galutskaya@ukr.net

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Видобування та переробка уранових руд має стратегічне значення для України, оскільки розвиток атомної енергетики є запорукою енергетичної незалежності держави. Проте при переробці уранвмісних мінералів утворюється великий об'єм рідких відходів, які потребують утилізації. Для вилучення урану (VI) з таких відходів застосовують методи осадження, рідинної екстракції, сорбції, флотації, біологічні методи тощо. Найпростішим та найефективнішим методом вилучення урану з розбавлених розчинів є сорбційний метод. Наразі актуальною задачею є розробка вискоєфективних та економічно доступних сорбентів, селективних до сполук урану (VI). Перспективними є полімер-неорганічні іоніти на основі іонообмінних смол, які характеризуються селективністю, високою швидкістю сорбції та значною обмінною ємністю.

Мета роботи – встановити кінетичні закономірності сорбційного вилучення урану (VI) з водних розчинів органо-неорганічними аніонітами.

Органо-неорганічні аніоніти (зразки 1-5) були синтезовані в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України шляхом модифікування гелевої аніонообмінної смоли ЕДЕ-10П (зразок 0) гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ). Полімерна матриця містить як сильно-, так і слабоосновні аміногрупи. ГДЦ осаджували в об'ємі полімеру шляхом імпрегнування 0,1 М (зразки 1, 2, 5) або 1 М (зразки 3, 4) розчинами ZrOCl_2 з подальшим осадженням 1 М розчином NH_4OH . Осадження ГДЦ в полімерній матриці проводили при 298 К (зразки 1, 3, 5) або 373 К (зразки 2 і 4). Для імпрегнування смоли застосовували водні розчини ZrOCl_2 (зразки 1-4), в яких цирконій знаходився у вигляді гідроксокомплексів, або розчин цієї солі у водно-гліцериновій суміші, яка містила 80 % органічного розчинника (зразок 5). Умови синтезу обумовлювали різний розмір інкорпорованих частинок ГДЦ, який становив 5-50 нм (агреговані або неагреговані первинні частинки) та 100-300 нм (агрегати). Як видно з рисунку, осадження з менш концентрованого розчину солі металу при кімнатній температурі призводить до формування нанорозмірних частинок неорганічної складової.

Такі включення переважно утворюють острівці (10-80 нм), де наночастинки розташовані дуже близько одна від одної, проте вони є ізольованими. Іншими словами, за цих умов агрегація наночастинок не відбувається внаслідок їх стабілізації стінками гідрофільних пор полімеру, де, ймовірно, вони локалізовані. При підвищенні температури до 373 К утворюються більші первісні частинки (≈ 30 нм). Їх осадження, вочевидь, відбувається у гідрофобних порах полімеру, які є значно більшими, ніж гідрофільні. Розмір цих частинок є значно меншим, ніж розмір пор, де відбувається осадження. Зважаючи на це, гідрофобні пори не спроможні виконувати стабілізуючу функцію: на фотографії помітні глобулярні агрегати з розвиненою поверхнею.